

10/561790

PCT/JP 2004/009388

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25. 6. 2004

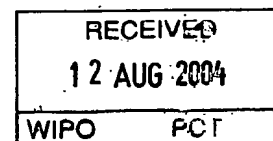
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月26日

出願番号
Application Number: 特願2003-183050
[ST. 10/C]: [JP 2003-183050]

出願人
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

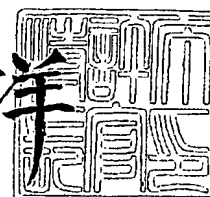


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2004-3066989

【書類名】 特許願
【整理番号】 J12603A1
【提出日】 平成15年 6月26日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F255/00
C08L 51/06
C09D133/00
C09J133/06
C09D 11/00
【発明の名称】 変性ポリオレフィン樹脂組成物
【請求項の数】 5
【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 中村 博樹

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 時光 亨

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 小白井 厚典

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706795

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 変性ポリオレフィン樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィン樹脂 (A) を、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が 2 級炭素原子または 3 級炭素原子に結合した (メタ) アクリル酸エステル単量体 (b) を含むビニル系単量体 (B) でグラフト変性した変性ポリオレフィン樹脂を含有する変性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 2】 前記 (メタ) アクリル酸エステル単量体 (b) が、(メタ) アクリル酸 4-*tert*-ブチルシクロヘキシルである請求項 1 記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含有する塗料用プライマー樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1 または請求項 2 記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含有する接着剤樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1 または請求項 2 記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含有する印刷インキ用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、難密着性を示す低極性または非極性の熱可塑性樹脂からなる基材表面に対する密着性と、溶剤への溶解性が改善された変性ポリオレフィン樹脂組成物、およびその用途に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリオレフィン系樹脂は、機械的性質、耐薬品性に優れる上に、低コストで成形加工が容易であることから、多種の用途に幅広く利用されている。さらに、ポリオレフィン系樹脂は、リサイクル性にも優れることから、近年の地球環境問題を背景としてその用途はさらに拡大しつつある。

しかしながら、ポリオレフィン系樹脂は非極性であることから、これからなる

基材表面に塗料、接着剤、印刷インキを強固に密着させることが困難である。

【0003】

よって、ポリオレフィン系樹脂からなる成形物の表面に塗装や接着を行う場合には、該成形物の表面にプラズマ処理、火炎処理、紫外線照射処理、クロム酸処理などの表面処理を施して、成形物の表面を活性化させて、ポリオレフィン系樹脂への密着性を改良する方法が一般に採用されている。

しかしながら、このような表面処理を行うことは、その付加的な処理のため、塗装工程が複雑で多大な設備費や時間的なロスを伴い、また、成形物の形や大きさ、樹脂中に含まれる顔料や添加物の影響により、表面処理効果にバラつきが生じやすいという欠点を有していた。

【0004】

また、無処理のポリオレフィン系樹脂に対して、密着性を有する樹脂として塩素化ポリオレフィンが知られている。しかしながら、近年の環境問題への関心の高まりから含塩素化合物は、その使用が回避される傾向にある。また、塩素化ポリオレフィン、トルエン、キシレン、ベンゼン以外の溶剤には溶解しづらく、密着性を維持したまま非芳香族溶剤に溶解させることが困難であった。

【0005】

ポリオレフィン系樹脂に密着性を有する非塩素系樹脂として、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂をはじめとする種々の酸変性ポリオレフィン樹脂が提案されている。例えば、ポリオレフィン樹脂にアクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸をグラフト共重合させた後、さらにポリエステルまたはアルコールなどを反応させた変性共重合体が開示されている（例えば、特許文献1）。また、ポリオレフィン樹脂が不飽和カルボン酸および特定の（メタ）アクリレートでグラフト変性された変性ポリオレフィン樹脂が開示されている（例えば、特許文献2）。

【0006】

しかしながら、これら酸変性ポリオレフィン樹脂を含有する組成物は、ポリオレフィン系樹脂のような難密着性を示す低極性または非極性の樹脂への密着性を有するものの、トルエン、キシレン、ベンゼン以外の溶剤への溶解性が未だ不十

分という問題があった。

【0007】

【特許文献1】

特開平11-217537号公報

【特許文献2】

特開2002-173514号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

よって、本発明の目的は、含塩素化合物を使用しなくとも、ポリオレフィン系樹脂などの難密着性を示す低極性または非極性の樹脂からなる基材に対する密着性が良好であり、溶剤への溶解性に優れた非塩素系変性ポリオレフィン樹脂組成物、およびその用途を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明の変性ポリオレフィン樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂（A）を、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子または3級炭素原子に結合した（メタ）アクリル酸エステル単量体（b）を含むビニル系単量体（B）でグラフト変性した変性ポリオレフィン樹脂を含有することを特徴とするものである。

【0010】

また、前記（メタ）アクリル酸エステル単量体（b）は、（メタ）アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシルであることが望ましい。

また、本発明の前記変性ポリオレフィン樹脂組成物は、塗料用プライマー用途に適する。

また、本発明の変性ポリオレフィン樹脂組成物は、接着剤用途に適する。

また、本発明の変性ポリオレフィン樹脂組成物は、印刷インキ用途に適する。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

＜ポリオレフィン樹脂（A）＞

本発明におけるポリオレフィン樹脂（A）とは、オレフィン系単量体のラジカル重合、イオン重合等で得られるオレフィン系単独重合体または共重合体；優位量のオレフィン系単量体と劣化量のビニル系単量体との共重合体；オレフィン系単量体とジエン系単量体との共重合体等を主成分とするものである。

【0012】

ポリオレフィン樹脂（A）の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超々低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、ポリメチルペンテン、プロピレンー1ーブテンランダム共重合体、プロピレンーエチレンー1ーブテンランダム共重合体、プロピレンと炭素数5～12の α -オレフィンとからなる共重合体、エチレンー非共役ジエン共重合体、プロピレンー非共役ジエン共重合体、エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体、ポリブテン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルトリメトキシシラン共重合体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体およびその水素添加物等を挙げることができる。これらは、単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0013】

これらの中でも溶剤への溶解性を考慮した場合、ポリオレフィン樹脂（A）として低結晶性もしくは非晶性ポリオレフィンを用いることが好ましい。低結晶性もしくは非晶性ポリオレフィンの具体例としては、エチレンープロピレン共重合体、プロピレンー1ーブテンランダム共重合体、プロピレンーエチレンー1ーブテンランダム共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体およびその水素添加物が挙げられる。

また、ポリオレフィン樹脂（A）は、環境への影響を考慮した場合、塩素原子を含むポリオレフィン樹脂、すなわち塩素化されたポリオレフィンを含有しないことが好ましい。

【0014】

<ビニル系単量体(B)>

本発明におけるビニル系単量体(B)は、アクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$)またはメタクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$)が2級炭素原子または3級炭素原子に結合した(メタ)アクリル酸エステル単量体(b)を含むことを特徴とするものである。

ここで、2級炭素原子または3級炭素原子とは、アクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$)またはメタクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$)を除く、水素原子以外の任意の基を2つまたは3つ有する炭素原子であり、これら任意の基は互いに結合して環を形成していてもよいものである。また、(メタ)アクリル酸エステルは、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを意味する。

【0015】

(メタ)アクリル酸エステル単量体(b)の具体例としては、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘプチル、メタクリル酸シクロオクチル、メタクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル、メタクリル酸3,3,5-トリメチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリシクロデカニル、メタクリル酸シクロペンタジエニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチル等の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステル単量体；メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸tert-アミル、メタクリル酸ジプロピルメチル、メタクリル酸トリプロピルメチル、メタクリル酸ジイソプロピルメチル、メタクリル酸トリアイソプロピルメチル、メタクリル酸ジブチルメチル、メタクリル酸トリブチルメチル、メタクリル酸ジイソブチルメチル、メタクリル酸トリアイソブチルメチル、メタクリル酸ジtert-ブチルメチル、メタクリル酸トリtert-ブチルメチル等の分岐状炭化水素基を有するメタクリル酸エステル単量体；アクリル酸シクロペンチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘプチル、アクリル酸シクロオクチル、アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル、アクリル酸3,3,5-トリメチルシクロヘキシル、アクリル酸トリシクロデカニル、アクリル酸シクロペンタジエニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸アダマンチル等の脂環式炭化水素基を有するアクリル酸エ

ステル単量体；アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸 *t*-アミル、アクリル酸ジプロピルメチル、アクリル酸トリプロピルメチル、アクリル酸ジイソプロピルメチル、アクリル酸トリアイソプロピルメチル、アクリル酸ジブチルメチル、アクリル酸トリブチルメチル、アクリル酸ジイソブチルメチル、アクリル酸トリアイソブチルメチル、アクリル酸ジ *t*-ブチルメチル、アクリル酸トリ *t*-ブチルメチル等の分岐状炭化水素基を有するアクリル酸エステル単量体等が挙げられる。

これらは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0016】

これらの中でもポリオレフィン基材への密着性、溶剤への溶解性を考慮した場合、メタクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル、アクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシルを用いることが好ましい。

【0017】

本発明におけるビニル系単量体 (B) は、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子または3級炭素原子に結合した (メタ) アクリル酸エステル単量体 (b) 以外に、その他の単量体を含んでいてもよい。

その他の単量体は、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子または3級炭素原子に結合した (メタ) アクリル酸エステル単量体 (b) とラジカル共重合できるものであれば特に限定されない。

【0018】

その他の単量体の具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸3-ヒドロキシブチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸ポリエチレングリコール、メタクリル酸ポリプロピレングリコール、プラクセルFM (ダイセル化学 (株) 、カプロラクトン付加単量体)

、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸ノルマルブトキシエチル、メタクリル酸イソブトキシエチル、メタクリル酸 t -ブトキシエチル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸ノニルフェノキシエチル、メタクリル酸3-メトキシブチル、ブレンマーPME-100、ブレンマーPME-200（日本油脂（株））、ブレンマー50POEP-800B（日本油脂（株））、ブレンマー20ANEP-600（日本油脂（株））等のメタクリル酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アタクリル酸 n -プロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸3-ヒドロキシブチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸ポリエチレングリコール、アクリル酸ポリプロピレングリコール、ブラクセルFA（ダイセル化学（株）、カプロラクトン付加単量体）、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸ノルマルブトキシエチル、アクリル酸イソブトキシエチル、アクリル酸 t -ブトキシエチル、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸ノニルフェノキシエチル、アクリル酸3-メトキシブチル、ブレンマーAME-100、200（日本油脂（株））、ブレンマー50AOEP-800B（日本油脂（株））等のアクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物等の α , β -不飽和カルボン酸類；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N- t -ブチルマレイミド等のマレイミド類；カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類；ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン等のジエン類；スチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o , p -ジメチルスチレン等のモノもしくはポリアルキルスチレン等の芳香族ビニル化合物；メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ブトキシメタクリルアミ

ド、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ブトキシアクリルアミド等重合性アミド類；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート類；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等の不飽和有機シラン化合物等が挙げられる。

【0019】

これらの中でも、入手のし易さ、密着性の面から、メタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類、 α 、 β -不飽和カルボン酸類が好ましい。さらに、これらの中でも、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸がより好ましい。

これら、その他の単量体は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

また、ビニル系単量体（B）は、環境への影響を考慮した場合、分子内に塩素原子を含有しないものであることが好ましい。

【0020】

ビニル系単量体（B）中の（メタ）アクリル酸エステル単量体（b）の含有量は特に制限されないが、ポリオレフィン基材への密着性、溶剤への溶解性、極性樹脂などへの密着性を考慮すれば、ビニル系単量体（B）100質量%中、5～99.5質量%であることが好ましい。さらに好ましくは10～95質量%である。

【0021】

<変性ポリオレフィン樹脂>

本発明における変性ポリオレフィン樹脂は、ポリオレフィン樹脂（A）を、ビニル系単量体（B）でグラフト変性したものである。

ここで、「グラフト変性」とは、変性対象樹脂（本発明におけるポリオレフィ

ン樹脂 (A)) の存在下で、ビニル系単量体 (B) をラジカル重合してグラフト共重合体を生成させることをいう。ポリオレフィン樹脂 (A) をビニル系単量体 (B) でグラフト変性して得られる変性ポリオレフィン樹脂には、通常、グラフト共重合体とともに、未変性のポリオレフィン樹脂 (A) 、およびビニル系単量体 (B) の単独重合体またはランダム共重合体が含まれるが、本発明においては、発明の趣旨を損なわない限り、これらを含めて変性ポリオレフィン樹脂という。

【0022】

本発明の変性ポリオレフィン樹脂組成物が、ポリオレフィン基材および極性樹脂に良好な密着性を示し、かつ溶剤への良好な溶解性を有するためには、変性ポリオレフィン樹脂は、ポリオレフィン樹脂 (A) を、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子または3級炭素原子に結合した (メタ) アクリル酸エステル単量体 (b) を含むビニル系単量体 (B) でグラフト変性したものである必要がある。

【0023】

また、変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は、強度、形態保持性の観点から10000～300000が好ましく、20000～200000がより好ましい。ここで、重量平均分子量は、クロロホルムを溶媒として用い、35℃の条件下でゲルパーミエーションクロマトグラフィー (Waters製、GPC150-C、ポリメチルメタクリレート換算) を用いて測定される。

【0024】

<変性ポリオレフィン樹脂の製造>

変性ポリオレフィン樹脂は、例えば、ポリオレフィン樹脂 (A) をキシレン等の芳香族炭化水素溶媒中に高温下で溶解させ、これにビニル系単量体 (B) を加えてグラフト重合させる溶液法；ポリオレフィン樹脂 (A) とビニル系単量体 (B) とを過酸化存在下で、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機などを用いて熔融混練する混練法；ポリオレフィン樹脂 (A) とビニル系単量体 (B) との混合物に放射線を照射する放射線法；ポリオレフィン樹脂 (A) にビニル系単量体 (B) を含浸せしめた後、有機過酸化物でビニル系単量体 (B) をラジカル重

合させる含浸重合法など、公知の方法により製造することができる。

【0025】

グラフト変性は、ポリオレフィン樹脂 (A) とビニル系単量体 (B) との質量比 (A/B) が $1/95 \sim 99/5$ の範囲で行われることが好ましい。ポリオレフィン樹脂 (A) が少なすぎると、ポリプロピレンなどの難密着性を示す低極性または非極性の樹脂からなる基材への密着性が低下する場合がある。また、ビニル系単量体 (B) が少なすぎると、溶剤への溶解性、極性樹脂への密着性が低下する場合がある。さらに好ましくは、質量比 (A/B) = $5/95 \sim 95/10$ の範囲である。

【0026】

ビニル系単量体 (B) を、ポリオレフィン樹脂 (A) の存在下、ラジカル重合する際には、ラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。ラジカル重合開始剤としては、通常、有機過酸化物あるいはアゾ化合物が使用される。有機過酸化物の具体例としては、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシビバレート、o-メチルベンゾイルパーオキシド、ビス-3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、シクロヘキサノンパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド等が挙げられる。他方、アゾ化合物の具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル) 等が挙げられる。これらの中でも、ポリオレフィン樹脂 (A) にグラフト点を発生させるために、有機過酸化物を使用するのが好ましい。これらラジカル重合開始剤は、単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0027】

ラジカル重合開始剤は、ビニル系単量体 (B) 100質量部に対し、通常、0.001~20質量部の範囲で使用されることが好ましい。ラジカル重合開始剤

が少なすぎると、重合反応が円滑に進まない場合があり、多すぎると、ポリオレフィン樹脂（A）の分子開裂が生じやすくなる場合がある。ラジカル重合開始剤の使用量は、より好ましくは0.01～10質量部であり、さらに好ましくは0.1～5質量部である。

【0028】

ビニル系単量体（B）を重合させる温度は、使用したラジカル重合開始剤が分解する範囲であれば特に制限ないが、通常50～150℃である。

本発明においては、グラフト変性の際、必要に応じて連鎖移動剤を添加することができる。連鎖移動剤としては、通常ラジカル重合に用いられるものの中から選択して用いればよく、好ましくは、炭素数2～20のアルキルメルカプタン、メルカプト酸類、チオフェノールあるいはそれらの混合物などのメルカプタン系連鎖移動剤が用いられる。

【0029】

<変性ポリオレフィン樹脂組成物>

本発明の変性ポリオレフィン樹脂組成物は、上述の変性ポリオレフィン樹脂を含有するものであり、塗料用プライマー、接着剤、印刷インキ等いろいろな用途に使用できる。本発明の変性ポリオレフィン樹脂組成物は、これ自身を塗料用プライマー、接着剤、印刷インキ等として使用することができる。あるいは、本発明の変性ポリオレフィン樹脂組成物は、塗料用プライマー組成物、接着剤樹脂組成物、印刷インキ用樹脂組成物における、密着性付与のための成分としても使用することができる。

【0030】

本発明の変性ポリオレフィン樹脂組成物は、用途に応じて、溶液、粉末、ペースト、シート等の形態とすることができる。また、その際に、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等の各種安定剤；無機顔料、有機顔料等の着色剤；カーボンブラック、フェライト等の導電性付与剤などをさらに含有することができる。

【0031】

溶液として使用する場合、その溶剤としては、トルエン、キシレン、スワゾー

ル#1000 (丸善石油化学(株)製、商品名)、ソルベツツ#150 (エクソン化学(株)製、商品名)などのような芳香族系炭化水素類;シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどのような脂環式炭化水素類;メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンのようなケトン類;酢酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、DBE (デュボン(株)製、商品名)などのようなエステル類;n-ブタノール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノールなどのようなアルコール類;エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコール系溶剤;ヘプタン、ヘキサン、オクタン、ミネラルターペン、アイソパーE (エクソン化学(株)製、商品名)などのような脂肪族炭化水素類が挙げられる。中でも、作業性の点から芳香族系炭化水素類、脂環式炭化水素類、脂肪族炭化水素類が特に好ましい。

また、変性ポリオレフィン樹脂は、取り扱い性の点から通常、溶液中において60質量%以下になるように、有機溶剤に溶解されることが好ましい。

【0032】

以上説明した変性ポリオレフィン樹脂組成物は、組成物中に、ポリオレフィン樹脂(A)を、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子または3級炭素原子に結合した(メタ)アクリル酸エステル単量体(b)を含むビニル系単量体(B)でグラフト変性した変性ポリオレフィン樹脂を含有するので、塩素を含む化合物を使用しなくとも、ポリオレフィン系樹脂などの難密着性を示す低極性樹脂からなる基材に対する密着性が良好であり、しかも、溶剤への溶解性に優れる。

【0033】

また、本発明における変性ポリオレフィン樹脂は、ポリオレフィン樹脂からなる非極性基材だけでなく、上塗り塗料やクリアーとの密着性に優れるため、本発明の変性ポリオレフィン樹脂組成物は、塗料用プライマーの用途に適する。プライマーとして用いる際には、その厚みは1~80 μ mの範囲内であることが好ましい。

接着剤や印刷インキを成形物に使用した場合、その成形物には、ポリオレフィ

ン樹脂からなる非極性基材だけでなく、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド等の極性樹脂が併用されていることが多い。本発明における変性ポリオレフィン樹脂は、このような極性樹脂への密着性を有することから、本発明の変性ポリオレフィン樹脂組成物は、接着剤、印刷インキの用途に適する。印刷インキとして用いる際には、その厚みは0.1～1000 μ mの範囲内であることが好ましい。

【0034】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によって制限されるものではない。各記載中「部」および「%」はすべて「質量部」および「質量%」を示す。

【0035】

(実施例1)

冷却管、温度計、滴下ロートおよび攪拌機を備えたフラスコに、トルエン1400部と、プロピレン-エチレン-1-ブテンランダム共重合体（デグサ・ヒュルスジャパン製、VESTOPLAST792）70部を加え、内温85℃にてプロピレン-エチレン-1-ブテンランダム共重合体を溶解させた。次いで、メタクリル酸メチル21部とアクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル9部と*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.3部の混合物を20分にわたって滴下した後、内温85℃にて7時間保持して重合反応させた。反応物を、室温に冷却した後、大量のメタノール中に投入して精製し、重量平均分子量が109000の変性プロピレン-エチレン-ブテン樹脂を得た。

【0036】

(実施例2)

メタクリル酸メチル21部とアクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル9部と*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.3部の混合物を、メタクリル酸メチル18部とアクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル9部とアクリル酸4-ヒドロキシブチル3部と*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.3部の混合物に変更した以外は、実施例1と全く同様に操作して重量平均

分子量が112000の変性プロピレン-エチレン-ブテン樹脂を得た。

【0037】

(実施例3)

プロピレン-エチレン-1-ブテンランダム共重合体70部を20部に変更し、かつメタクリル酸メチル21部とアクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル9部と*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.3部の混合物をアクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル60部とアクリル酸4-ヒドロキシブチル19部とメタクリル酸1部と*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.8部の混合物に変更した以外は、実施例1と全く同様に操作して重量平均分子量が25000の変性プロピレン-エチレン-ブテン樹脂を得た。

【0038】

(実施例4)

プロピレン-エチレン-1-ブテンランダム共重合体をスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(旭化成製、タフテックH1221)に変更した以外は実施例3と同様に操作して重量平均分子量117000の変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン樹脂を得た。

【0039】

(比較例1)

メタクリル酸メチル21部とアクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル9部と*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.3部の混合物をメタクリル酸メチル30部と*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.3部の混合物に変更した以外は実施例1と全く同様に操作して重量平均分子量120000の変性プロピレン-エチレン-ブテン共重合体を得た。

【0040】

(比較例2)

メチルメタクリレートとアクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシルのランダム共重合体(メチルメタクリレート成分70%、アクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル成分30%、重量平均分子量50000)30部とプロピレン-エチレン-1-ブテンランダム共重合体(デグサ・ヒュルスジャパン製、VESTOP

LAST792) 70部の混合物を200℃の条件下、2軸押出機にて熔融してブレンド物を得た。

【0041】

〔試験1 (溶剤溶解性) 〕

実施例1～4、比較例1で調製した変性ポリオレフィン樹脂組成物、および比較例2で調製したブレンド物をそれぞれ、トルエン、または酢酸ブチル/シクロヘキサン (=30%/70%) 混合溶剤にポリマー濃度10%となるように加え、50℃、24時間で攪拌した。評価は、攪拌後の溶液を200メッシュのナイロン (保留粒子径77 μ m) にてろ過し、ナイロン上に不溶残渣が回収されなかったものを○、回収されたもの×とした。表1に試験結果を示す。

【0042】

〔試験2 (PP基材への密着性) 〕

試験1で調製したポリマー溶液を、基材であるポリプロピレン射出成形板 (3mm厚、日本ポリケム (株) 製、ノバテックTX-1810A) 上に、乾燥膜厚10 μ mとなるようにスプレー塗装した。15分間室温で放置し、次いで80℃で30分加熱乾燥して塗装板を得た。基材上の塗膜をゴバン目 (1mm間隔、100マス) にカットし、塗膜のセロハン粘着テープによる剥離テストを行い、附着率 (基材に残ったマスの数) により密着性を評価した (JIS K 5400)。表1に試験結果を示す。

【0043】

【表 1】

	溶剤溶解性		PP基材への 密着性(付着率)
	トルエン	酢酸ブチル/シクロヘキサン	
実施例 1	○	○	100
実施例 2	○	○	100
実施例 3	○	○	100
実施例 4	○	○	100
比較例 1	×	×	0
比較例 2	○	○	0

【0044】

[試験 3 (プライマーとしての密着性)]

実施例 1～4、比較例 1 で調製した変性ポリオレフィン樹脂組成物、および比較例 2 で調製したブレンド物をそれぞれ、酢酸ブチル/シクロヘキサン (30%/70%) 混合溶剤にポリマー濃度 5% となるように溶解させ、プライマー溶液を調製した。基材であるポリプロピレン射出成形板 (3mm 厚、日本ポリケム (株) 製、ノバテック TX-1810A) 上に、プライマー溶液を塗布して厚み 10 μ m のプライマー層を形成した後、この上にウレタン系塗料を乾燥膜厚 30 μ m となるようにスプレー塗装した。15 分間室温で放置し、次いで 80℃ で 30 分加熱乾燥してウレタン塗料塗装板を得た。

基材上の塗膜をゴバン目 (1mm 間隔、100 マス) にカットし、塗膜のセロハン粘着テープによる剥離テストを行い、付着率 (基材に残ったマスの数) により密着性を評価した (JIS K 5400)。表 2 に試験結果を示す。

【0045】

【表2】

	プライマーとしての 密着性(付着率)
実施例1	100
実施例2	100
実施例3	100
実施例4	100
比較例1	0
比較例2	0

【0046】

[試験4 (接着剥離強度)]

実施例1～4、比較例1で調製した変性ポリオレフィン樹脂組成物、および比較例2で調製したブレンド物をそれぞれ、トルエンにポリマー濃度20%となるように溶解させ、接着剤溶液を調製した。得られた接着剤溶液をポリプロピレン製基材(日本ポリケム(株)製、ノバテックFA3DA、ISO棒、64×12.6×6mm)の中央部分に、20 μ l塗布し、図1のように、ポリプロピレン製基材1同士を十字になるよう重ね合わせた(接着面3のサイズ:1.26cm×1.26cm)。500gの荷重下、室温で15分間放置後、80℃に設定した乾燥機で30分乾燥させ、ポリプロピレン基材の接着試験片(1)を作製した。

【0047】

また、前記と同様な操作により、図2に示すように、ポリプロピレン製基材1とポリメチルメタクリレート(三菱レイヨン(株)製、アクリベットVH3、ISO棒、64×12.6×6mm)からなるポリメチルメタクリレート製基材2との接着試験片(2)を作製した。

【0048】

上記試験片の接着強度測定をテンシロンUTM-1-2500(東洋ホールディング(株))を用いて行った。具体的には、図3に示すように、接着試験片の

上側の基材の両端を固定治具 4, 4 上に載せ、下側の基材の 2 箇所を力を加え、その際の接着剥離強度を測定した。剥離速度は 2 mm/min に設定した。表 3 に試験結果を示す。

【0049】

【表 3】

	接着剥離強度 (MPa)	
	接着試験片 (1)	接着試験片 (2)
実施例 1	1.48	0.52
実施例 2	1.43	0.87
実施例 3	0.54	0.78
実施例 4	0.59	0.64
比較例 1	0.26	<0.01
比較例 2	0.21	<0.01

【0050】

〔試験 5 (印刷インキとしての密着性)〕

実施例 1～4、比較例 1 で調製した変性ポリオレフィン樹脂組成物、および比較例 2 で調製したブレンド物それぞれ 1 部に、印刷インキ用ウレタン樹脂 (三洋化成工業 (株) 製、サンブレン IB-422) 9 部と顔料 (石原産業 (株) 製、白色顔料 TiO₂ タイペーク R-820) 40 部とトルエン 50 部とを加え、これらを混合し、ペイントシェーカーで練肉し、白色印刷インキを調製した。

【0051】

得られた白色印刷インキを、基材であるポリプロピレン射出成形板 (3 mm 厚、日本ポリケム (株) 製、ノバテック PP・FA3DA) 上に #12 マイヤーバーで塗工した。室温で 15 分間放置後、80℃設定した乾燥機で 30 分乾燥させ、厚み 30 μm の塗膜を形成した。この塗膜をゴバン目 (1 mm 間隔、100 マス) にカットし、塗膜のセロハン粘着テープによる剥離テストを行い、付着率 (基材に残ったマスの数) により密着性を評価した (JIS K 5400)。表 4 に試験結果を示す。

【0052】

【表4】

	印刷インキとしての 密着性(付着率)
実施例1	100
実施例2	100
実施例3	100
実施例4	100
比較例1	0
比較例2	0

【0053】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の変性ポリオレフィン樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂（A）を、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子または3級炭素原子に結合した（メタ）アクリル酸エステル単量体（b）を含むビニル系単量体（B）でグラフト変性した変性ポリオレフィン樹脂を含有するものであるので、溶剤への溶解性とポリオレフィン系樹脂などの難密着性の基材に対する密着性が良好である。

【0054】

また、本発明の変性ポリオレフィン樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂からなる非極性基材だけでなく、上塗り塗料やクリアーとの密着性に優れるので、塗料用プライマーの用途に適する。

また、本発明の変性ポリオレフィン樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂からなる非極性基材だけでなく、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド等の極性樹脂との密着性を有するので、接着剤や印刷インキの用途に適する。

【図面の簡単な説明】

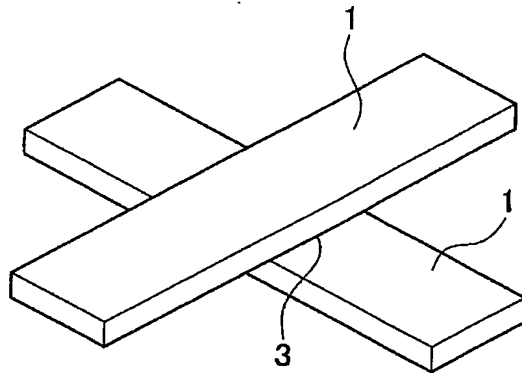
【図1】 接着剥離試験に使用する接着試験片（1）を示す斜視図である。

【図 2】 接着剥離試験に使用する接着試験片（2）を示す斜視図である。

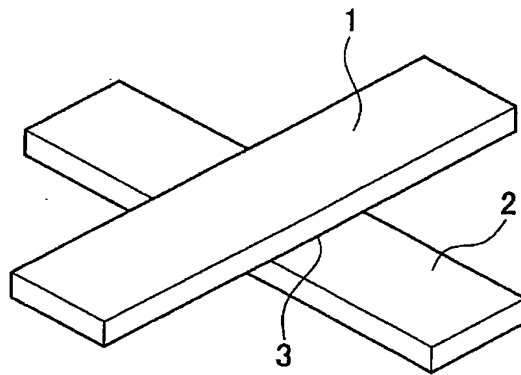
【図 3】 接着剥離試験の様子を示す斜視図である。

【書類名】 図面

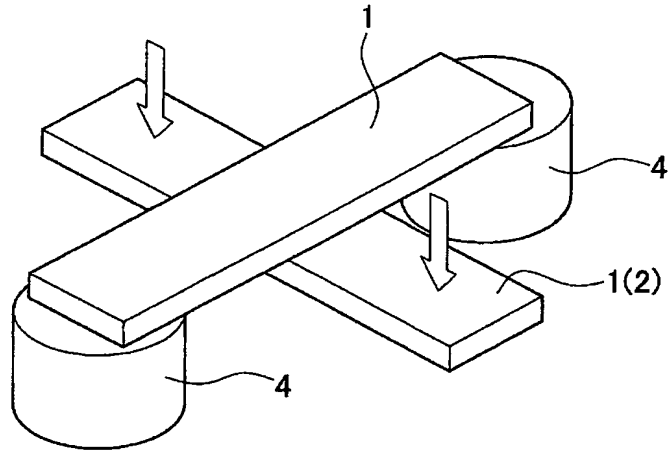
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 含塩素化合物を使用しなくとも、ポリオレフィン系樹脂などの難密着性を示す低極性または非極性樹脂からなる基材に対する密着性が良好であり、溶剤への溶解性に優れた非塩素系変性ポリオレフィン樹脂組成物、およびその用途を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン樹脂（A）を、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子または3級炭素原子に結合した（メタ）アクリル酸エステル単量体（b）を含むビニル系単量体（B）でグラフト変性した変性ポリオレフィン樹脂を含有する変性ポリオレフィン樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-183050
受付番号	50301069133
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 15 年 6 月 27 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000006035
【住所又は居所】	東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号
【氏名又は名称】	三菱レイヨン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所

次頁有

認定・付加情報 (続き)

【氏名又は名称】 鈴木 三義
【選任した代理人】
【識別番号】 100107836
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 西 和哉
【選任した代理人】
【識別番号】 100108453
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 村山 靖彦

次頁無

特願 2003-183050

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006035]

1. 変更年月日	1998年 4月23日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区港南一丁目6番41号
氏 名	三菱レイヨン株式会社